

液体銀合金の熱電能

著者	松浦 真
号	409
発行年	1973
URL	http://hdl.handle.net/10097/9145

氏 名（本籍）	まつ 松	うら 浦	まこと 真	（岐阜県）
学 位 の 種 類	工	学	博	士
学 位 記 番 号	工	博	第 4 0 9 号	
学位授与年月日	昭和 4 8 年 1 0 月 3 日			
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当			
研究科専門課程	東北大学大学院工学研究科 （博士課程）金属材料工学専攻			
学 位 論 文 題 目	液体銀合金の熱電能			
論文審査委員	（主査） 教授 竹内 栄 教授 井垣 謙三 教授 矢沢 彬 教授 平野 賢一			

論 文 内 容 要 旨

I 本 研 究 の 目 的

大部分の金属は溶融状態から固化され、さまざまな加工を経て実用に供せられる。従って溶融金属の構造及び物性の研究はすぐれた金属材料を生み出す出発点とも言うべき重要な意味を持ち近年この方面の研究はますます盛んになりつつある。

ところで我々の研究室ではこれまで Cu 系を中心とした貴金属合金の構造と物性の研究が進められてきた。その結果 Cu 系合金のいくつかの混合熱や帯磁率などにおいてイオンが無秩序に分布しているとしては理解できない異常な挙動を示すことが明かとなった。竹内ら⁽¹⁾はこれらの Cu 系合金においては液体合金中でイオンの会合分子状のクラスターが存在すると考え、液体 Cu-Sn と Cu-In 合金の混合熱、帯磁率等の挙動を合理的に説明した。さらにこのク

ラスターの構造が構造回折の結果から一定の形を持つ rigid なものではなく異種イオン間の距離は一定だが Cu イオン間の距離は変化し得る flexible なものであると考える。従ってこれはクラスターと呼ぶよりむしろ pseudo-molecule と呼ぶにふさわしいものであることを明かにした。

液体 Ag 系合金においても板垣⁽²⁾と竹内、植村ら⁽³⁾の混合熱の測定があり、それによれば Cu 系と同様に固体で電子化合物を作る液体 Ag-In, Ag-Sn 及び Ag-Sb 合金においてはいずれも混合熱は発熱を示し pseudo-molecule が存在すると考えられる。これに対し Ag-Pb と Ag-Bi 合金の混合熱は吸熱を示し、各イオンが無秩序に分布していると考えられる。

本研究はこのような液体 Ag 系合金の熱電能と帯磁率を測定し pseudo-molecule が存在する場合に pseudo-molecule の及ぼす電子の散乱機構の影響を明かにしようとするものである。

液体金属の電子輸送現象の研究には電気抵抗, ホール効果, 熱伝導及び熱電能などの方法があるが, 電気抵抗や熱伝導などが電子やホールの平均自由行路 (mean free path) の量を反映するのに対して熱電能は電気抵抗のエネルギー微分で表わされるように平均自由行路のフェルミ面におけるエネルギー変化を意味する。従って熱電能は電気抵抗と比べても散乱プロセスのより詳細な情報を得ることができる。一方液体金属の帯磁率は状態密度を反映しており, 伝導電子の数を知る上で重要な知識を与える。なおこれまでには液体貴金属の熱電能については Ag-Au と Cu-Sn 合金の 2 つの測定しか行われておらず本研究の Ag 系合金の熱電能の測定は液体貴金属合金の熱電能を系統的に測定した唯一の例である。

II 測定方法

熱電能の測定は液体 Ag-Zn, Ag-In, Ag-Sn, Ag-Sb, Ag-Pb 及び Ag-Bi の 6 種類の合金についての測定を行った。測定温度範囲はいずれも融点から約 1000℃ までである。測定は長さ約 3.0 cm, 内径 2 mm ϕ , 外径 8 mm ϕ の石英毛细管を用いこの毛细管の上・下に約 2.0 cm 間隔に約 1.5 mm ϕ の穴を 2 つ側面にあけ, この穴を 0.05 mm の厚さのタングステン板でふさいだ。アルメル・クロメル熱電対と対金属として用いた Cu リード線は共にタングステン板の上に点溶接した。測定は一端を一定の温度に保ち他端の温度を連続的に変化させ, 温度差によって生じる起電力と温度との関係から熱電能を求めた。各液体金属の測定結果は A. S. Marwaha et al.⁽⁴⁾等の結果とよい一致を得た。

帯磁率の測定は液体 Ag-In, Ag-Sn, Ag-Sb, Ag-Bi 及び Ag-Pb の 5 つの合金系についてねじり式天秤法によって測定された。測定は Ag-In, Ag-Sn 及び Ag-Sb については融点から約 1000℃ までの温度変化を求めたが Ag-Bi と Ag-Pb については 100.0℃

においてのみ測定した。

Ⅲ 測定結果

Ag は通常の液体金属とは異なり熱電能の符号は負である。この Ag に Zn, In, Sn, Pb, Sb 及び Bi など 2 ～ 5 価の多価金属を加えると Zn を除きいずれも減少して負になる。減少の度合は原子価が大きいほど著しく, Sb や Bi の場合はわずか 5 % 加わるだけで負になる。これらの合金の挙動の中で Ag - Sb 合金の組成依存性は他の合金の場合と比べ著しく異なる挙動を示し Ag に数% の Sb が加わると正から負になり 20 % Sb 付近で再び 0 となって 40 % Sb 付近でピークを持つ特異な組成変化を示す。一方帯磁率の結果は状態図が単純な共晶型の Ag - Pb, Ag - Bi 合金の場合は単調な組成依存性を示すが状態図が電子化合物と言われる 2 次固溶体を持つ Ag - In, Ag - Sn 及び Ag - Sb 合金はいずれも 2 次固溶体が存在する組成の付近で直線からのずれが大きくなる。

Ⅳ 考察

i) 無秩序分布モデルによる解析

液体金属の電子輸送現象については Ziman⁽⁵⁾ の理論があり, 多くの純金属の電気抵抗, 熱電能などにおいて実験結果をよく説明している。又液体合金に対しても Faber-Ziman⁽⁵⁾ の理論があり種々の液体合金の電気抵抗の計算がこの理論に基づいて行われている。本研究では, はじめに液体合金中において各イオンが無秩序に分布しているとした場合の熱電能を Faber-Ziman の合金の理論に基づいて計算した。ただしこの計算の中で使われる部分構造因子 (partial structure factor) $A_{ij}(K)$ は Ashcroft・Langreth⁽⁶⁾ の剛体球モデルにより計算したものを使った。又 pseudo-potential については多価金属をすべて Ashcroft⁽⁷⁾ のポテンシャルを使い, Ag は s - d 混成の効果を取り入れた Borchiet al⁽⁸⁾ のポテンシャルを改良して使った。

熱電能の計算においては電気抵抗の場合とは異なりポテンシャルのエネルギー微分の大きさを求めなければならない。これは各金属の熱電能の実測値から算出する方法をとった。

このようにしてイオンの無秩序分布を仮定して計算した結果 Ag - Pb と Ag - Bi 合金については実験値の全体の傾向とよく一致した。しかし Ag - In, Ag - Sn 及び Ag - Sb 合金系については実験値と計算値のずれは非常に大きくなった。

次に帯磁率についても同様にイオンの無秩序分布モデルの立場から各価電子が全て自由電子として振舞うと仮定して計算した。その結果液体 Ag - Bi と Ag - Pb 合金については計算値と実験値はほぼよい一致を得た。これに対して液体 Ag - In, Ag - Sn 及び Ag - Sb 合金に

についてはいずれも実験値と著しく異なる結果となった。このことは液体Ag-In, Ag-Sn 及びAg-Sb 合金については合金中に形成される pseudo-molecule に伝導電子が局在し、その結果伝導電子の常磁性が減り、pseudo-molecule による反磁性が増大していると考えられる。

以上のように熱電能と帯磁率の解析より明かになったことは液体Ag-Pb とAg-Bi については各イオンが無秩序に分布していると考えてよいが、液体Ag-In, Ag-Sn 及びAg-Sb 合金については無秩序分布モデルでは説明できず、液体Cu-In とCu-Sn と同様に pseudo-molecule が存在すると考えられる。そこで本研究では竹内ら⁽⁹⁾が液体Cu-Sn とCu-In 合金の混合熱や帯磁率の解析を行った pseudo-molecule model の方法を発展させて液体Ag-Sn とAg-Sb 合金の熱電能に応用した。次にその内容について述べる。

ii) Pseudo-molecule model による解析

pseudo-molecule model によれば液体Ag-Sn, Ag-Sb 合金中にAg₄Sn, Ag₅Sb タイプの pseudo-molecule が存在すると考える。ただしこの構造は前述のように rigid なものというよりは flexible なものとする。このようなモデルに基づき混合熱のデータを解析し全イオンの数N に対する pseudo-molecule の濃度 n_R の割り合い n_R/N を求めた。その結果Ag-Sn 合金については20%Sn 付近で n_R/N が最大値約0.13 となりAg-Sb 合金では15%Sb 付近で最大値約0.11 となった。

一方無秩序分布モデルにより計算した帯磁率と実験値との差より液体Ag-Sn とAg-Sb 合金とも平均すれば1 個の pseudo-molecule 当り2 個の電子が局在していると考えると帯磁率の結果をもっともよく説明できた。

次に pseudo-molecule が存在する場合の電気抵抗を考えるとその場合の合金の電気抵抗 ρ は次のようになる。

$$\rho = \rho_1 + \rho_2 \quad (1)$$

ここで ρ_1 は無秩序に分布しているイオンによる電気抵抗でありFaber-Ziman の合金の理論を使い pseudo-molecule の体積を除いた空間で剛体球モデルを適用して求めた部分構造因子 $A_{ij}(K)$ を用いて計算することができる。一方 ρ_2 は pseudo-molecule の構造が flexible なものであることから pseudo-molecule 自身と他のイオンとの相関は無視できる。従って pseudo-molecule は合金中の不純物とみなすことができる。

同様に pseudo-molecule を合金中の不純物とみなしたとき合金の熱電能パラメーター ξ は次のようになる。

$$\xi = -E_F \frac{\partial \ln \rho}{\partial E_F} \quad (3)$$

$$= \frac{\rho_1}{\rho} \xi_1 + \frac{\rho_2}{\rho} \xi_2 \quad (4)$$

ここで

$$\xi_1 = -E_F \frac{\partial \ln \rho_1}{\partial E_F} \quad (5)$$

$$\xi_2 = -E_F \frac{\partial \ln \rho_2}{\partial E_F} \quad (6)$$

である。 ξ_1 は無秩序に分布しているイオンによる熱電能パラメータであり、 ρ_1 と同様にFaber-Ziman式と剛体球モデルによって計算できる。 ξ_2 はpseudo-molecule による部分であって $\rho_2 = \rho_{ob} - \rho_1$ として ρ_2 の組成による変化（すなわち k_F による変化）を求めれば(6)式より算出することができる。従って(4)式よりpseudo-moleculeが存在する場合の熱電能パラメーター ξ が計算できる。このようにして求めた液体Ag-SnとAg-Sb合金の熱電能の結果は実験値の傾向とよく一致した。

iii) Ag-Sb合金の共鳴散乱

液体Ag-Sb合金については本実験より熱電能が異常な挙動を示すことが明かとなったが池田らによる電気抵抗の結果も他のAg系合金と比べて30% Sb付近に著しいピークを持つ。一方液体Ag-Sb中に存在するpseudo-moleculeはflexibleな構造を持つためにイオンの構造に対してそれほど大きな影響を与えていないが、電子の散乱に対しては大きな影響を与えていると考えられる。液体Ag-Sb合金においてpseudo-moleculeの部分による電気抵抗 ρ_2 を部分波法により解析し位相差 y_e のエネルギーによる変化（即ち k_F による変化）を求めた。その結果 y_e は k_F が1.6 [\AA^{-1}] 付近で急激に増加することが明かとなった。このことより合金中のpseudo-moleculeのエネルギーレベルがフェルミエネルギーに近づくと伝導電子の共鳴散乱が起こりその結果位相差 y_e が急激に大きくなる。このことにより電気抵抗が異常に大きくなり又熱電能が特異な挙動をすると考えられる。

V 結 論

Agを中心とした液体合金の熱電能と帯磁率を測定し、その解析を行った。その結果次のようなことが明かとなった。

状態図が単純な共晶型を有し、液体の混合熱が吸熱であるAg-PbとAg-Bi合金は熱電能、帯磁率ともにイオンが無秩序に分布しているとして説明できる。これに対して状態図が電子化合物といわれる2次固溶体を持ち混合熱が発熱を示す液体Ag-In, Ag-Sn及びAg-Sb合金はともにイオンが無秩序に分布していると考えては説明できないことがわかった。そこで竹内らが液体Cu-InとCu-Sn合金の混合熱と帯磁率の異常性を説明したpseudo-molecule modelを発展させ熱電能に応用して計算を行った結果実験値とよい一致を得た。

次に液体Ag-Sb合金の電気抵抗及び熱電能が他のAg系合金と著しく異なる挙動を示すが、

その原因はAg-Sb合金中のpseudo-moleculeのエネルギーレベルがフェルミエネルギーに近く伝導電子の共鳴散乱が起きていることが電気抵抗の部分波法による解析の結果明らかとなった。

文 献

- (1) S. Takeuchi, O. Uemura and S. Ikeda "The Properties of Liquid Metals"
"(Proc 2nd Inter Conf.) 1972 p 489
- (2) 板垣, 矢沢 日本金属学会誌 32 (1968), 1294
- (3) 竹内, 植村 日本金属学会誌 37 (1973), 834
- (4) A.S. Marwaha and N.E. Cusack Phy. Lett 22, (1965), 556
- (5) J.M. Ziman Phil. Mag 6(1961), 1013
- (6) N.W. Ashcroft and D.C. Langreth Phy. Rev 156 (1967), 658
- (7) N.W. Ashcroft J. Phy. C 1(1968), 232
- (8) E. Borch and S. De. Gennaro, Phy. Lett 32A(1970), 301
- (9) S. Takeuchi, K. Suzuki, F. Itoh, K. Kai, M. Misawa and K. Murakami
"The Properties of Liquid Metals"(Proc. 2nd Conf.)(1972), 69

審 査 結 果 の 要 旨

一般に金属液体中の各イオンは無秩序に分布していると考えられているが、純金属液体の場合に於ても異常な構造因子を示すものがあり、合金液体になるとこのような無秩序分布の立場から説明のできない種々の異常物性を示すものが多い。すでに銅合金系液体については最近かなり詳しい研究が行われ、その異常な挙動を解明しようとする努力がなされている。本論文は銀を中心とする合金液体の熱電能、帯磁率の測定を行い、これまで知られてない特異な現象を見出すと共に、これら合金液体中にいくつかのイオンが会合して作る分子状のクラスター即ち、pseudo-molecule の存在を考慮することにより液体銀合金の電気抵抗、熱電能及び帯磁率等の異常性を定量的に説明し、電子構造への影響を明かにしようとしたもので、全編5章よりなっている。

第1章は序論で本研究の目的を述べている。

第2章は約1,100℃まで測定可能な金属合金液体の熱電能及び帯磁率の測定装置について述べている。

第3章では液体合金Ag-Zn, Ag-In, Ag-Sn, Ag-Pb, Ag-Bi 及びAg-Sb系の熱電能と帯磁率の測定結果を示し、熱電能に於てはAgに他の金属を添加すると急激に減少すること、又Ag-Sb系合金では他の合金系に比べ著しく特異な変化を示すこと、帯磁率の結果は固相で電子化合物相をもつものは、その組成附近でいずれも反磁性の谷を作ることを明かにしている。

第4章は以上の測定結果についての考察である。ここでは先ずイオンの無秩序分布の仮定の下に上記の各種の液体合金の熱電能及び帯磁率を計算しその結果は単純な共晶型のAg-Pb, Ag-Bi系では実験結果をよく説明するが、他の合金系ではこのようなモデルでは著しい不一致を生じ、これらの液体合金中では分子状のクラスターpseudo-moleculeの存在を考慮しなければならないことを指摘している。さらにAg-Sn及びAg-Sb系について既存の混合熱のデータからAg₄Sn, Ag₅Sbの組成をもつpseudo-moleculeの分布を求め、帯磁率の測定結果と比較しpseudo-moleculeに局在しその結合にあずかる電子数を算出し、これらの結果を用いて電気抵抗と熱電能を計算し、実験結果とよい一致を得ている。特にAg-Sb系合金に於てはpseudo-moleculeによる異常散乱が電気抵抗に著しいピークを生ずると共に、熱電能に異常性を引き起こすものであることを詳細に論じている。

第5章は総括である。

以上本論文は数種の液体銀合金系を研究の対象とし、これら合金に於けるイオン分布、並びに電子構造を検討し、これら合金の示す異常物性を解明し、工学上発展が期待されている金属液体の研究に一つの進歩をもたらしたもので、金属工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。